

# Diagramme des phases. (système binaire).

## I. Définitions:

### 1) Notion de phase:

Par définition, Hc partie homogène d'un système constitue une phase, on entend par partie homogène Hc les parties du sys qui possèdent les m<sup>es</sup> propriétés physiques et chimiques macroscopiques.

La phase dont laquelle se trouve un corps dépend de T et P. Par exemple peut être liquéfié en augmentant P à T = cte, aussi un solide peut fondre en chauffant à P = cte.

<sup>si on</sup> ~~Si on~~ a un composé qui est un mélange de 2 corps purs, on peut avoir pr certaines conditions de T et P <sup>différentes</sup> leurs phases Cohabiter; par exemple on peut avoir de 2 poudres (2 phases sèches) un mélange liquide-gaz aérosol, un mélange liq-liq (émulsion).

les états pour lesquels, on retrouve les constituants ds les # domaines de T et P sont représentés parce qu'on appelle diagramme de phase.

### 2) Notion de variance:

la variance ou degré de liberté d'un système est le nbre minimum de paramètres nécessaires pour le définir, C'ad pr préciser les phases en présence et leurs compositions.

Pr un sys comprenant (n) indépendant de composés et  $\phi$  phases, la variance est donnée par:

$$V = n - \phi + 2$$

le nbre de constituants indépendants (n) est égale au nbre de corps présent ds le système diminué des nbres de réactions chimiques indépendantes effectives reliant ces corps.

Pr le nbre ( $\phi$ ) ts les gaz sont miscibles; leurs gaz ne forme qu'une seule phase & liquide sont tout miscible (une seule phase) tantôt non miscible (2 phases).

le plus souvent de 2 phases solides  $\rightarrow$  2 phases distinguées.

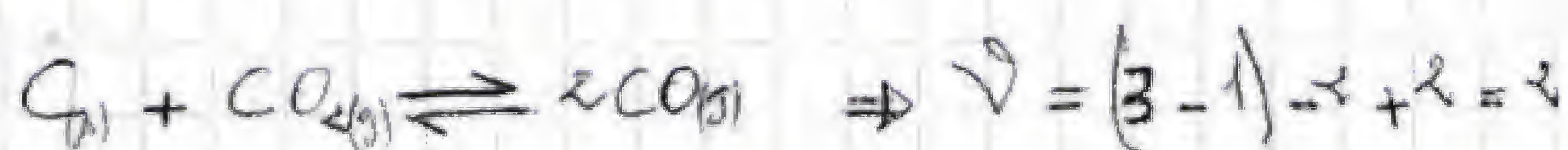


le nbre (2) de la relation, signifie qu'on fait intervenir que 2 variables physiques (T et P) pr définir le système.

Si le sys peut être modifier par d'autres grandeurs physiques (Champ magnétique, il faut en tenir compte.



C'est le sys ne possède, pour définir l'eq qu'un seul paramètre variable si on fixe la T, le sys est parfaitement déterminé par la P est proportion des divers constituants sont réduites.



Il faut déterminer 2 paramètres indépendants, crée parmi la Comp<sup>ss</sup> et P pr définir totalement le système.

## II - Diagramme de phase d'un corps pur :

les diagramme des phases les plus simples, concernant un corps pur, avec pr variables T et P, les autres variables pouvant utilisés sont : L'enthalpie, entropie, le volume molaire ainsi que la Concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange.

Un corps pur se présente sous une ou +ieurs de ces phases : solide, liquide et gazeux, en fonction des conditions de P et T. Généralement un corps pur existe sous une seule phase pr une P et T données sauf :

- \* en point triple, où les 3 phases coexistent à T et P données.
- \* Pr un couple (P, T), correspondant à un changement d'état ou transition de phase, soit :

a) entre 2 phases solides : (transformation entre 2 variétés allotropiques exp. selon la T et P, le fer peut cristalliser sous forme C.C (Fer $\alpha$ ) ou C.F.C (Fer $\gamma$ ).

b) entre une phase solide et une phase liquide : (fusion, solidification)

c) entre " " " " vapeur (gaz) : sublimation, condensation

d) entre " liquide " " : vaporisation, liquéfaction.



Lorsque les phases présentes correspondent à des états physiques différentes on parle parfois de diagramme changement d'état.

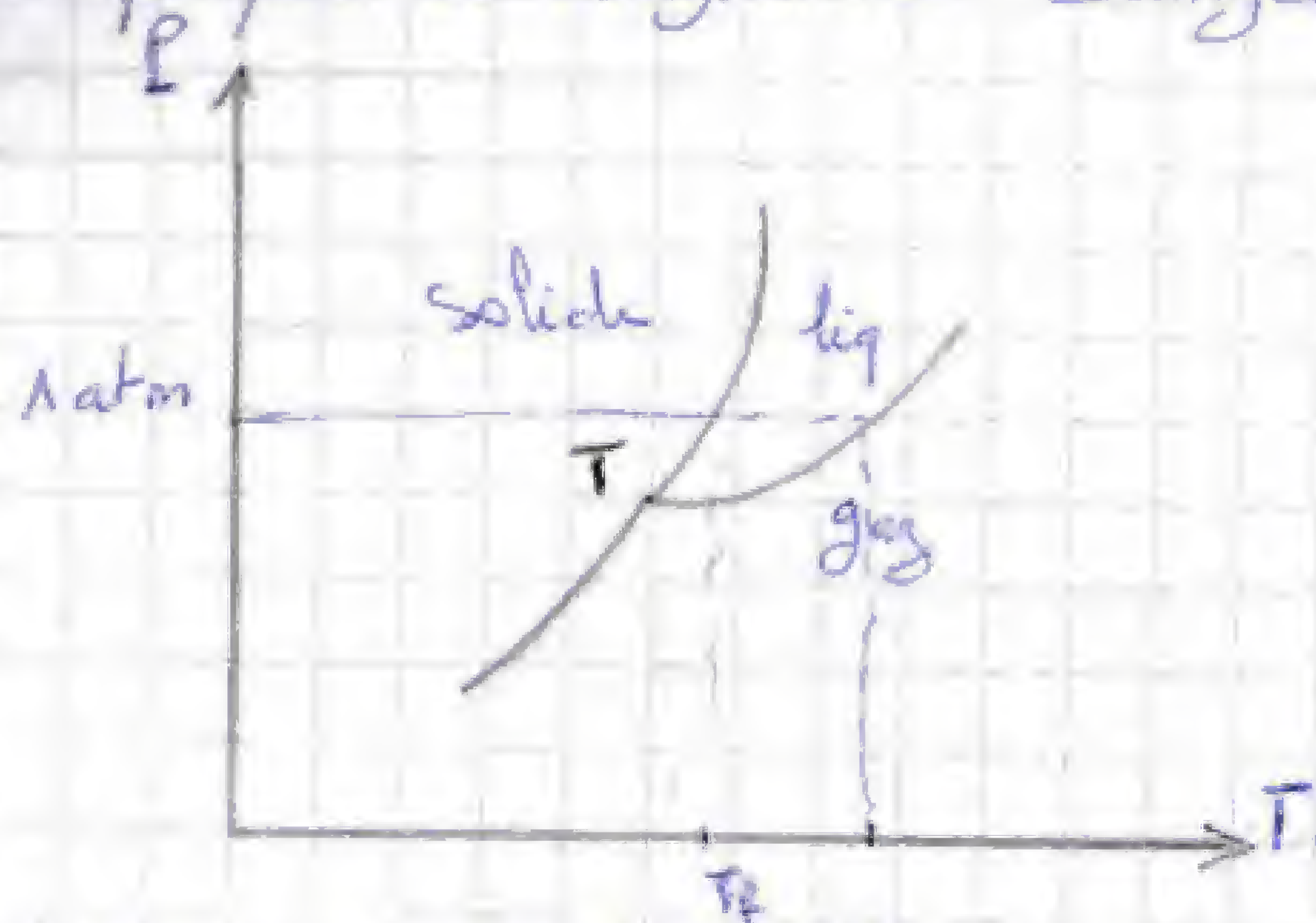
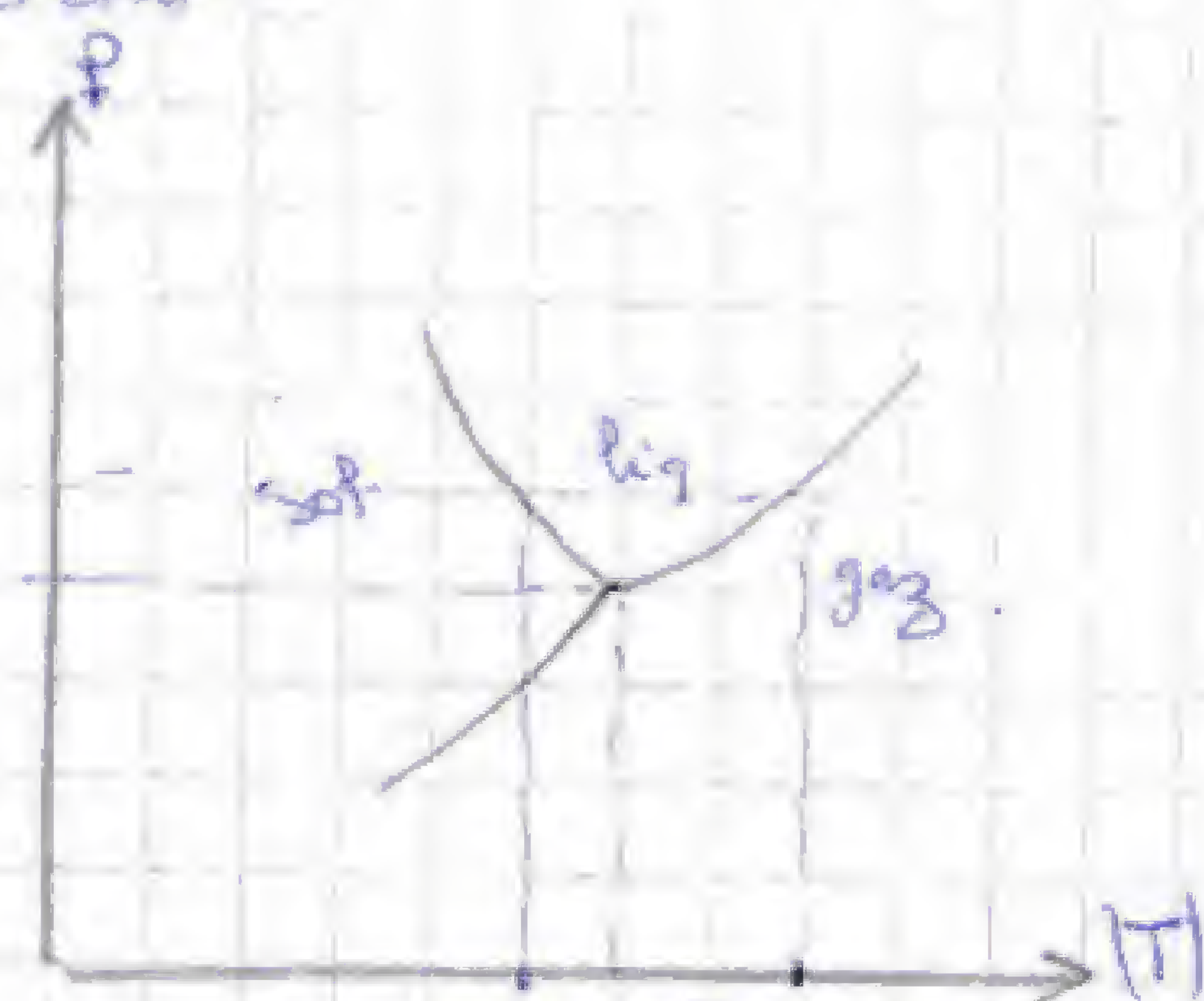


diagramme de phase d'un corps pur.



0,01°C 0,01°C 0,01°C  
diagramme de phase d'eau

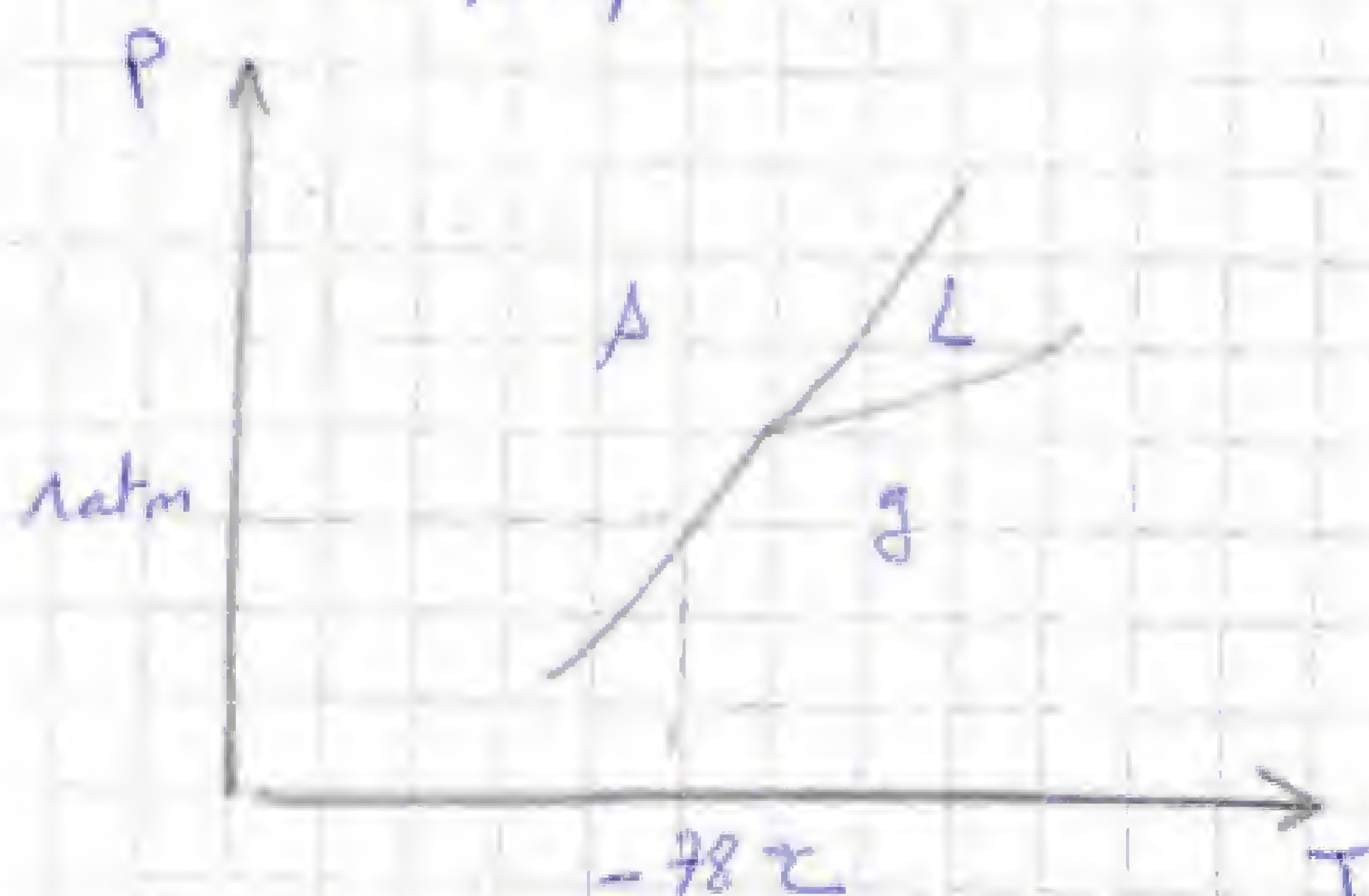
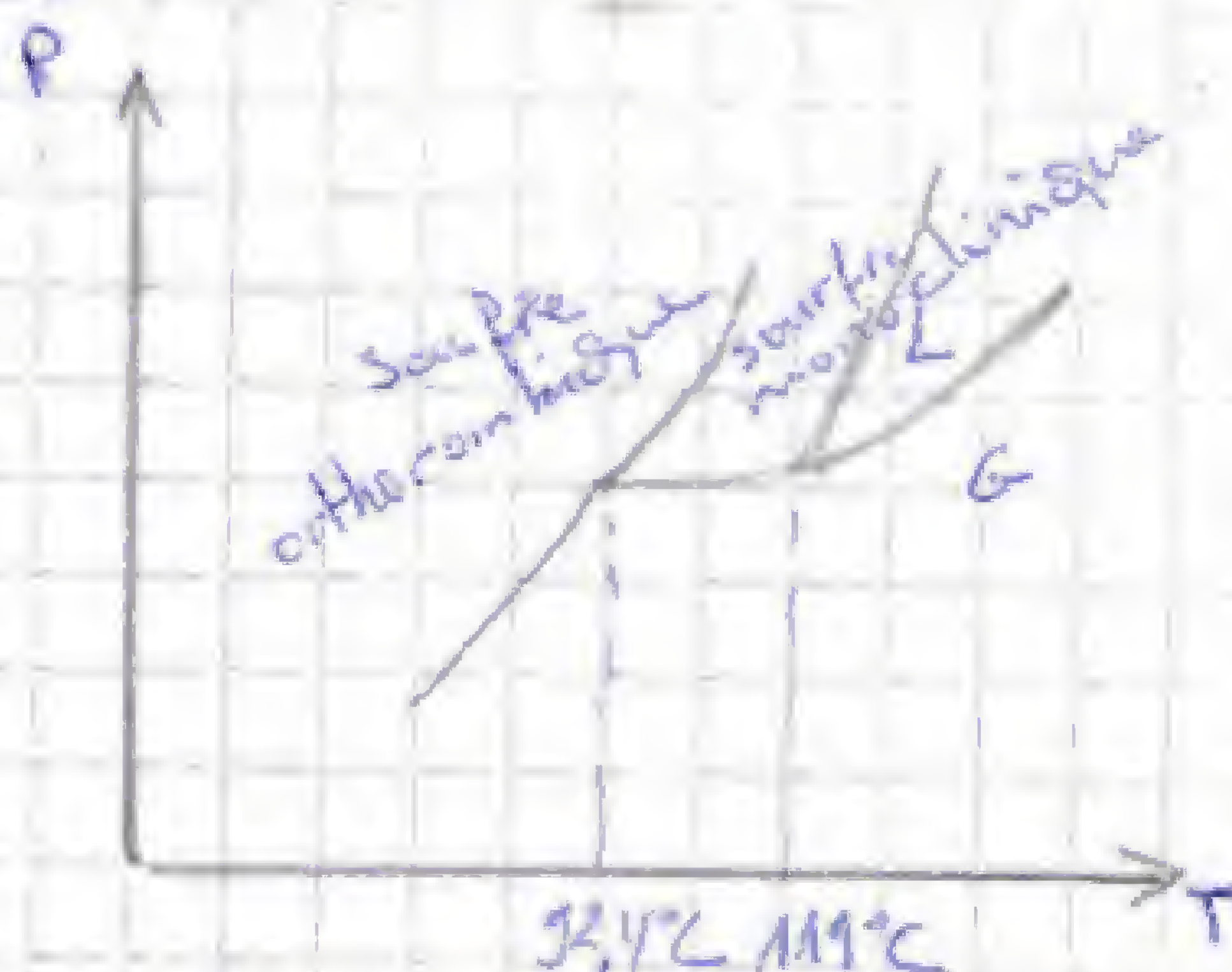


diagramme de phase de  $\text{CO}_2$   
 $\text{CO}_2$  se sublime à  $-78^\circ\text{C}$  à  $P = 1 \text{ atm}$



119°C 119°C 119°C  
diag. de phase du soufre  
Il montre l'existence de 2 variétés allotropiques, orthorhombique et de la monoclinique.

### III Les solutions solides:

Une solution est en général liquide, on dit que 2 liqs sont miscibles totalement lorsqu'il donne une seule phase homogène (exp: eau + alcool). on peut étendre cette notion en solide (les métaux) dans le cas d'un alliage, si on porte 2 métaux à T très élevée jusqu'à ce qu'ils soient fondus (liq), on observe 4 cas conditions:

- miscibilité totale (une seule phase; exp: Ni-Cu)
- " nulle (2 phases séparées du fait de leurs densités, exp: Al-Pd).
- " partielle (un peu de A dissous dans B ou bien l'inverse)

Si on diminue lentement la température, P passe à un état solide, et on peut avoir 4 cas:

- miscibilité totale à l'état solide, on obtient alors une solution solide
- " nulle: 2 solides séparés
- " partielle: solution solide.



Cette notation de solution solide a été appliquée initialement par les métaux  
on classe les solution solides en 2 :

→ solution solide interstitielle (ou d'insertion)!

" " par substitution: substitution

1) Solution solide d'insertion:



les atomes d'un solide B viennent s'installer dans les <sup>interstices</sup> ~~interstitiels~~ <sup>cà-d</sup> les cavités disponibles entre les atomes du solvant A. Ces solutions ne sont possibles que si le diamètre des individus  $B \ll$  celui des cavités disponibles ds les réseaux Cristallins ds les solvants A. La formule de solution obtenue est  $AB_x$  x dépend de la nature de A, des rapports  $\frac{r}{R}$  (avec  $r$  = le rayon de l'atome inséré <sup>(B)</sup> et  $R$  celui de l'atome de métal) plus ce rapport est grand, plus miscibilité est faible

2) Solution solide de substitution :



les atomes de B viennent prendre la place (ou substitués) les atomes A ds le réseau Cristallin; La formule de cette solution est  $A_{1-x}B_x$

1er Cas : solution solide totale entre A et B.

Expérimentalement, on observe, pour qu'il y ait <sup>la loi</sup> miscibilité <sup>reciproque</sup> complète de A ds B et B ds A, il faut qu'un certain nombre de conditions soient respectées

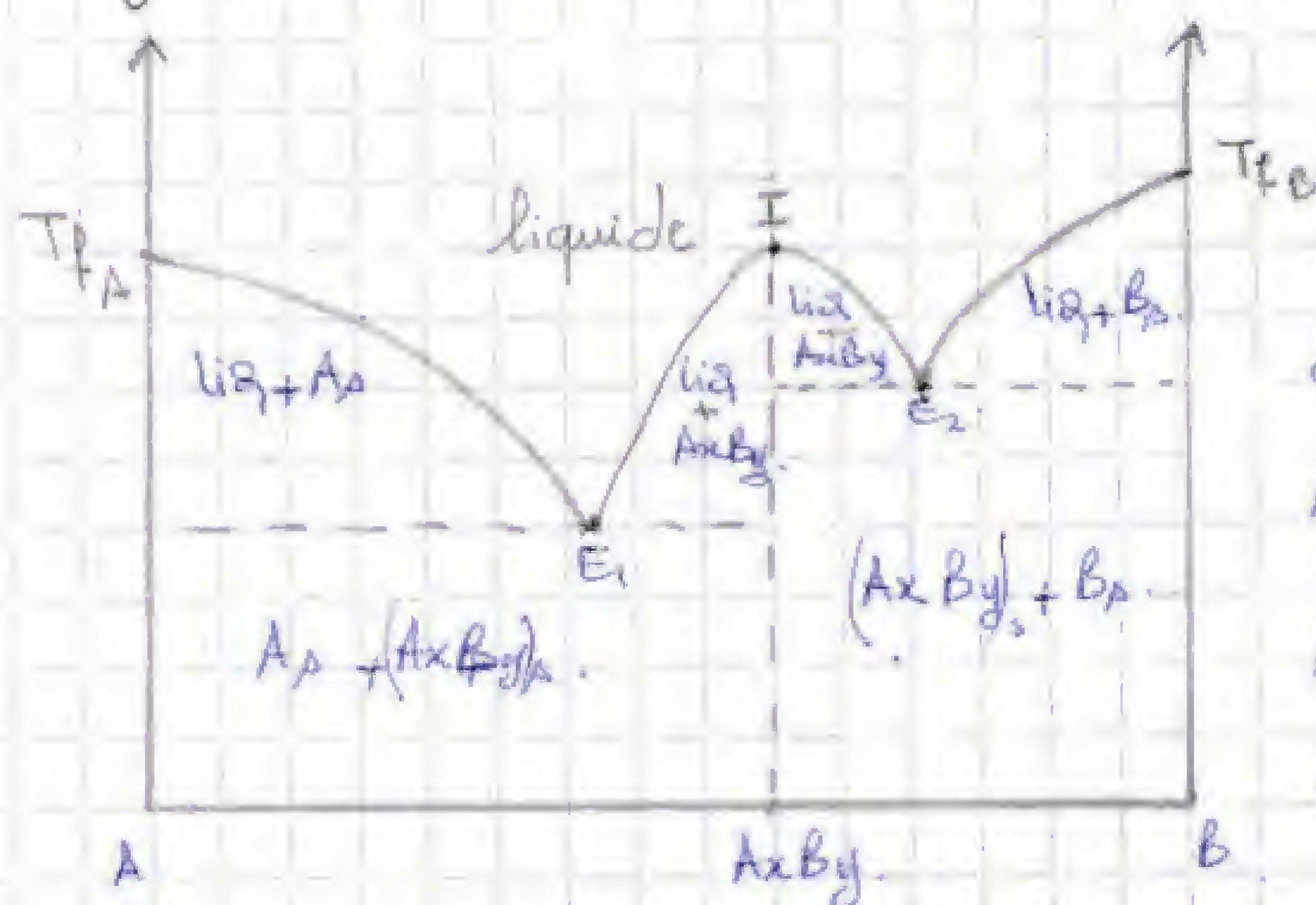
- les 2 composés A et B cristallisent ds le m<sup>ême</sup> système Cristallin
- les diamètres de composés A et B sont voisins.
- les valences ou degré d'oxydation de A et B sont les m<sup>êmes</sup>

\* tout écart à ces 3 conditions fait apparaître, fait causer la non miscibilité réciproque.



à la fusion :

- si le liq qui se forme du (CD) à la m composition que ce dernier, on parle de fusion congruente.
- si par contre le (CD) se décompose avant sa  $T_f$ , on dit qu'il s'agit d'un composé défini à point de fusion non congruent (fusion non congruente).
- a) Diagramme d'un mélange binaire présentant un composé défini à fusion congruente :

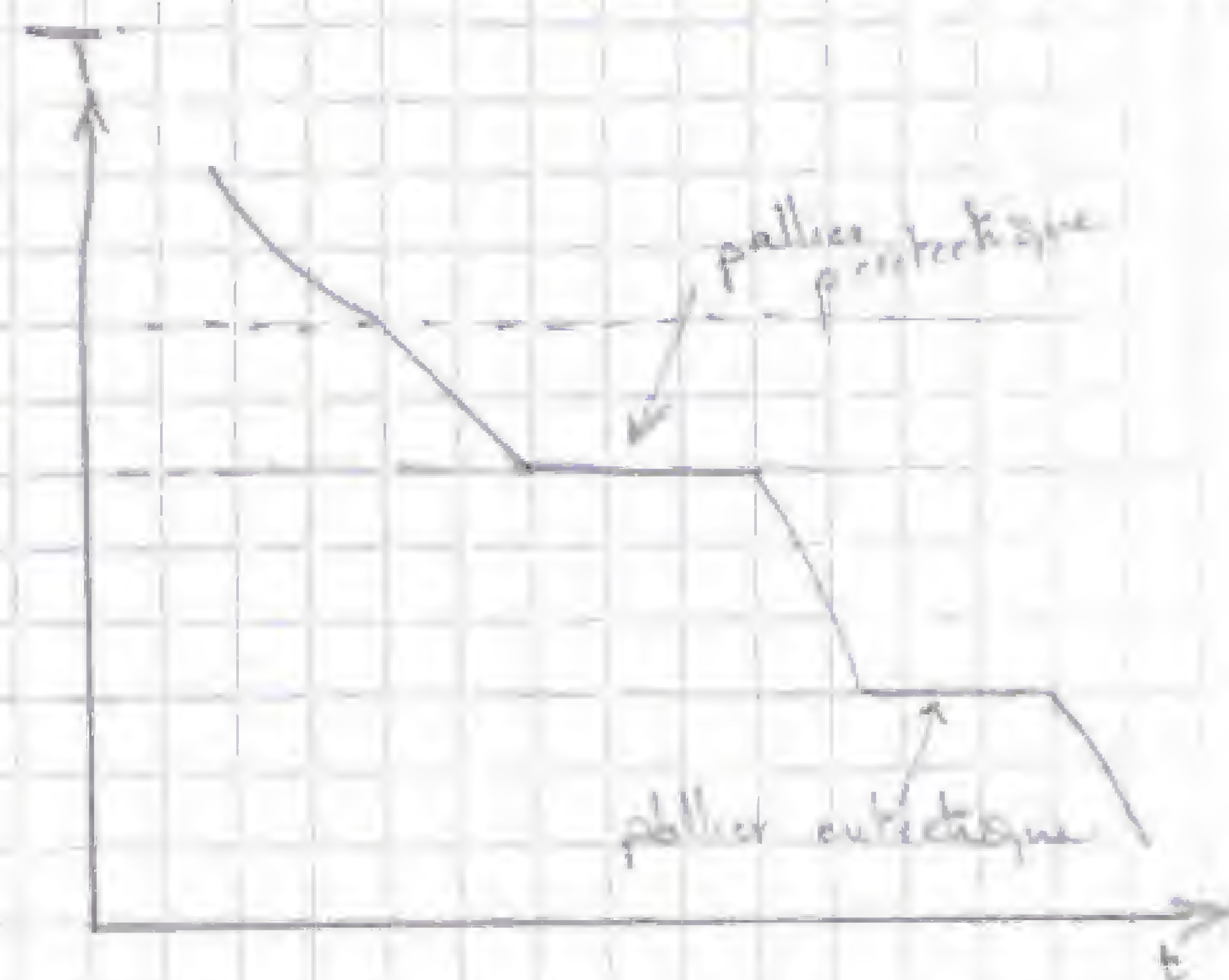
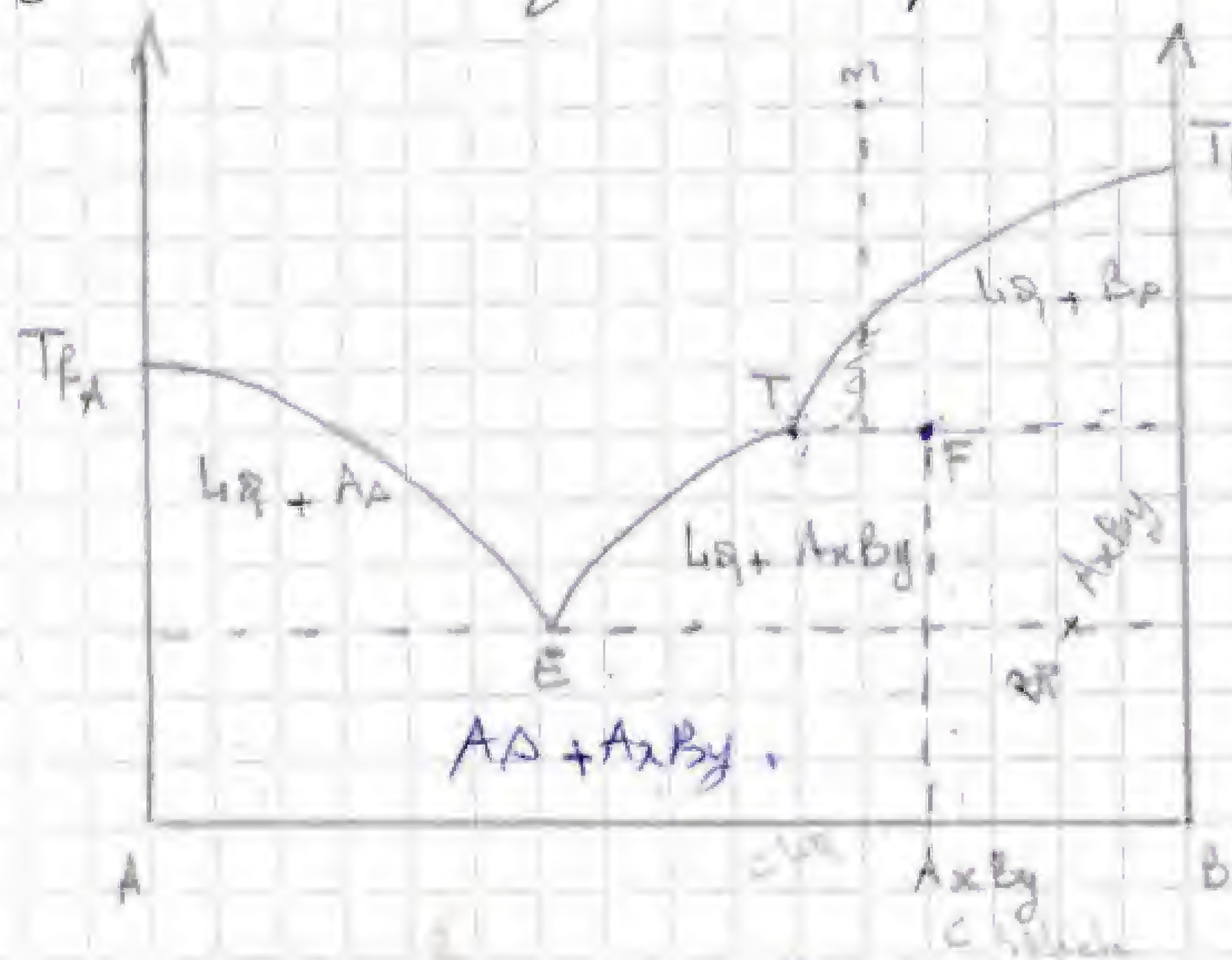


-  $E_1$  et  $E_2$  les points Eutectiques.

- I : point indifférent ou point à fusion congruente.

Au point I, la composition de la phase solide est la m que celle de la phase liquide, elle est du composé défini  $AxBy$ .

b) Diagramme d'un mélange binaire présentant un composé défini à fusion non congruente



le composé défini se decompose à une certaine  $T$  avant qu'il soit fondu, si on chauffe le (CD)  $AxBy$  à l'état solide, à une certaine Temp  $T$ , il apparaît une phase liquide de composition  $AxBy$ .

le point de transition  $T$  est appelé point peritectique.

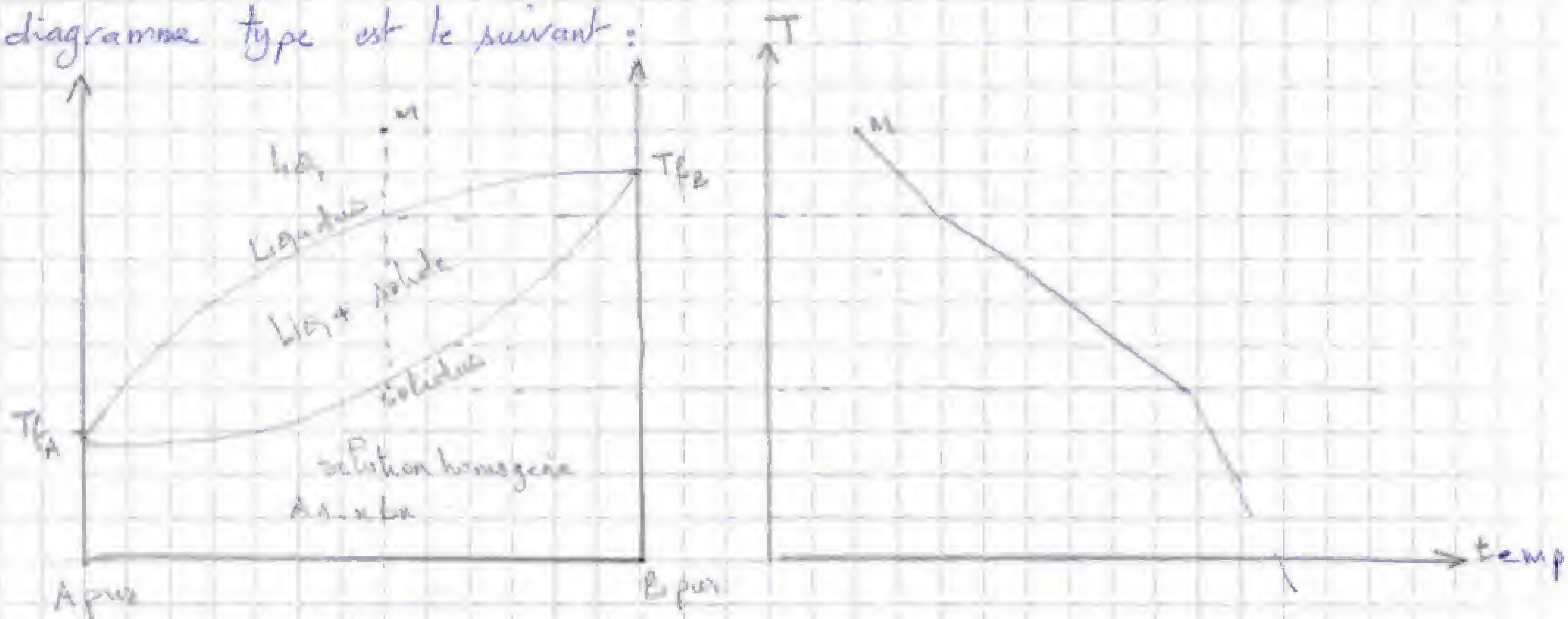


- 4<sup>ème</sup> Type de diagramme : il concerne les solutions solides.

4.1/ Cas où A et B sont totalement miscibles à l'état solide :

soit un mélange de 2 constituants A et B solides l'un dans l'autre en la proportion en phase solide, leurs températures de fusion sont respectivement  $T_{fA}$  et  $T_{fB}$

le diagramme type est le suivant :



expression de la composition :

\* on peut l'exprimer en fraction molaire :  $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} (x_A + x_B = 1)$

\* en % pondéraux  $C_B = [B] = \frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100$

\* en % atomique (ou en % molaire)

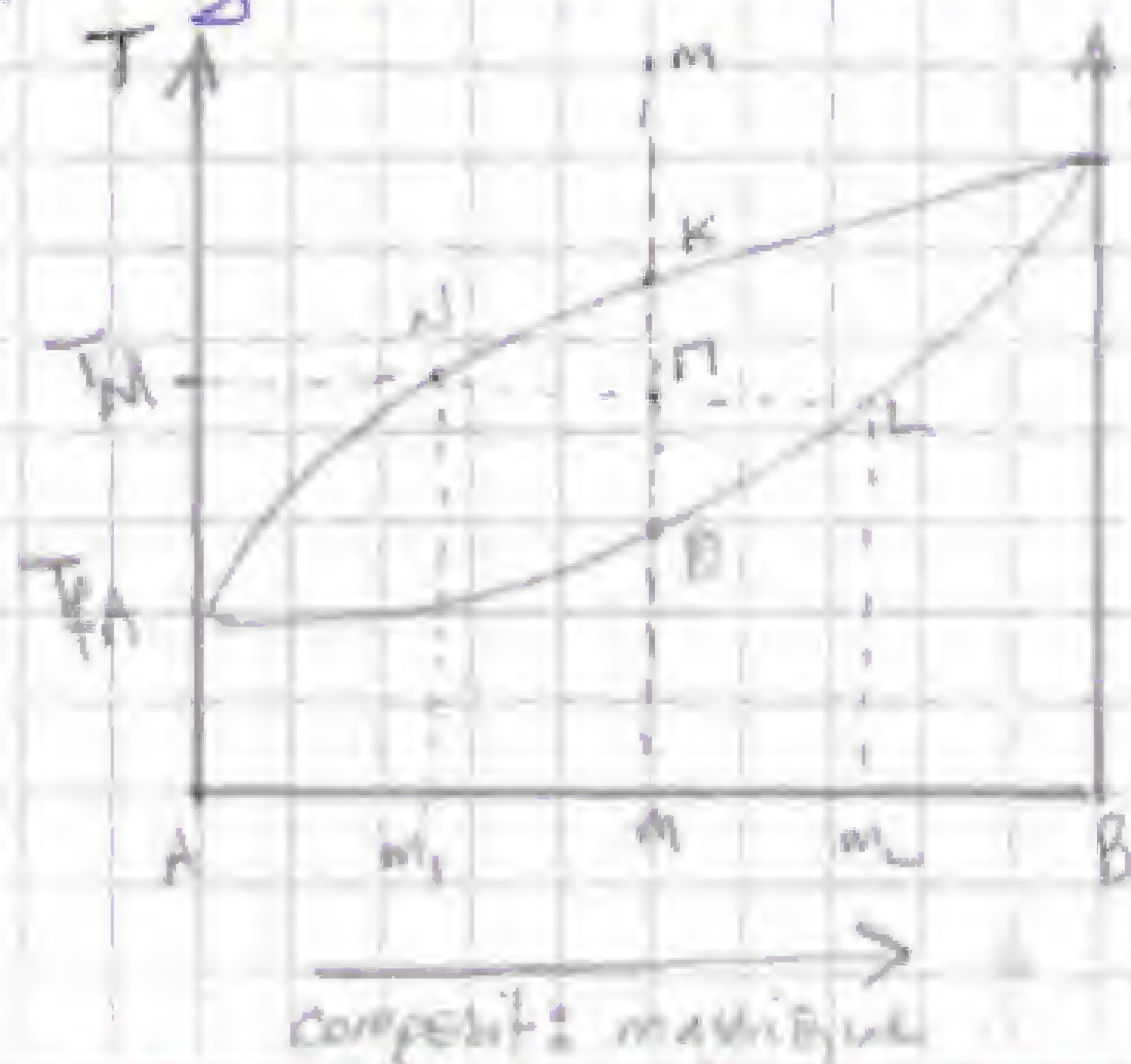
on définit :

- ~~liq~~ le liq, au dessus de cette courbe, le produit est entièrement liquide.  
le liq, la composition du liquide qu'est à l'équilibre avec un solide à une température donnée.

- le solide : en dessous de cette courbe, le produit est solide, le solide définit la composition d'un solide qu'est en équilibre avec un liquide à une  $T_{eq}$

- entre liq et solide, on a un mélange solide liquide.

\* Règles des moments chimiques :



si on fait un refroidissement du liquide à partir m,

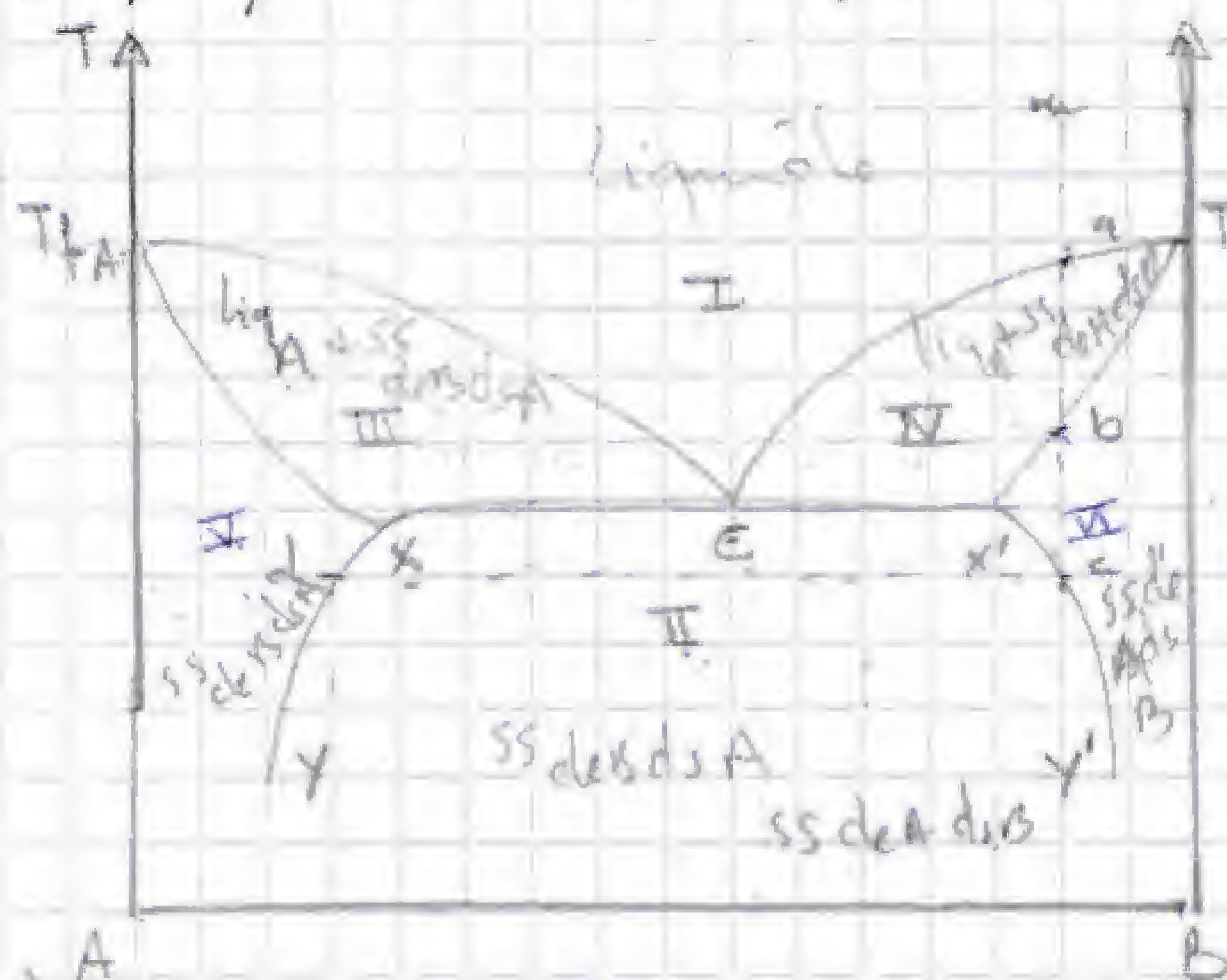
- Au point K : liq et solide (2 phases)

- Au " P, on a un eq entre un liq et solide de composition donnée à partir L. La composition de liq est donnée par le point N.



\* à  $T_m$  on a :  $\frac{\text{masse de liq}}{\text{masse de sol}} = \frac{\pi_L}{\pi_N}$

→ 4-2) A et B ne sont pas totalement miscibles.



exp: Cr-Ni  
Au-Ni  
Fe-Cr

\* Domaine I : une seule phase liquide homogène

\* " II : 2 phases solides : solide de B ds A dont la composition est donnée par la courbe XY + SS de A ds B dont la composition est donnée la courbe X'Y'

\* " III : 2 phases, 1 phase liquide saturée en A : A + SS de B ds A

\* " IV : " " " B + SS de A ds B

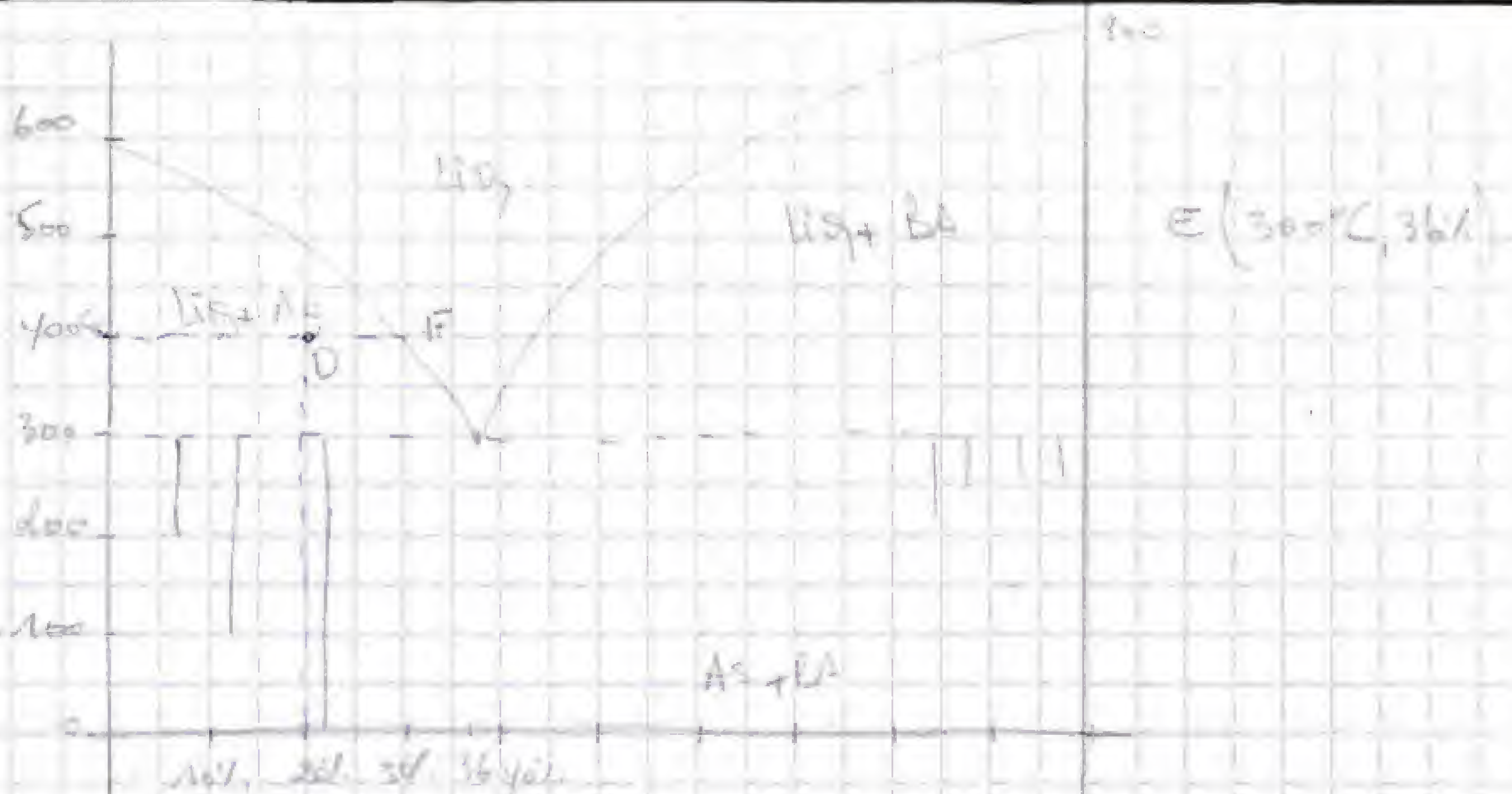
\* " V : 1 phase solide, SS de B ds A

\* " VI : " " SS de A ds B

si on refroidit le liq de composition  $\Gamma$  à partir A, ils apparaissent les cristaux de  $\beta$  au point b la solidification de  $\beta$  est totale, ensuite on refroidit  $\beta$  jusqu'au c en ce point, on obtient des cristaux  $\alpha$  dont la composition est donnée par la perpendiculaire au point d.



TD:



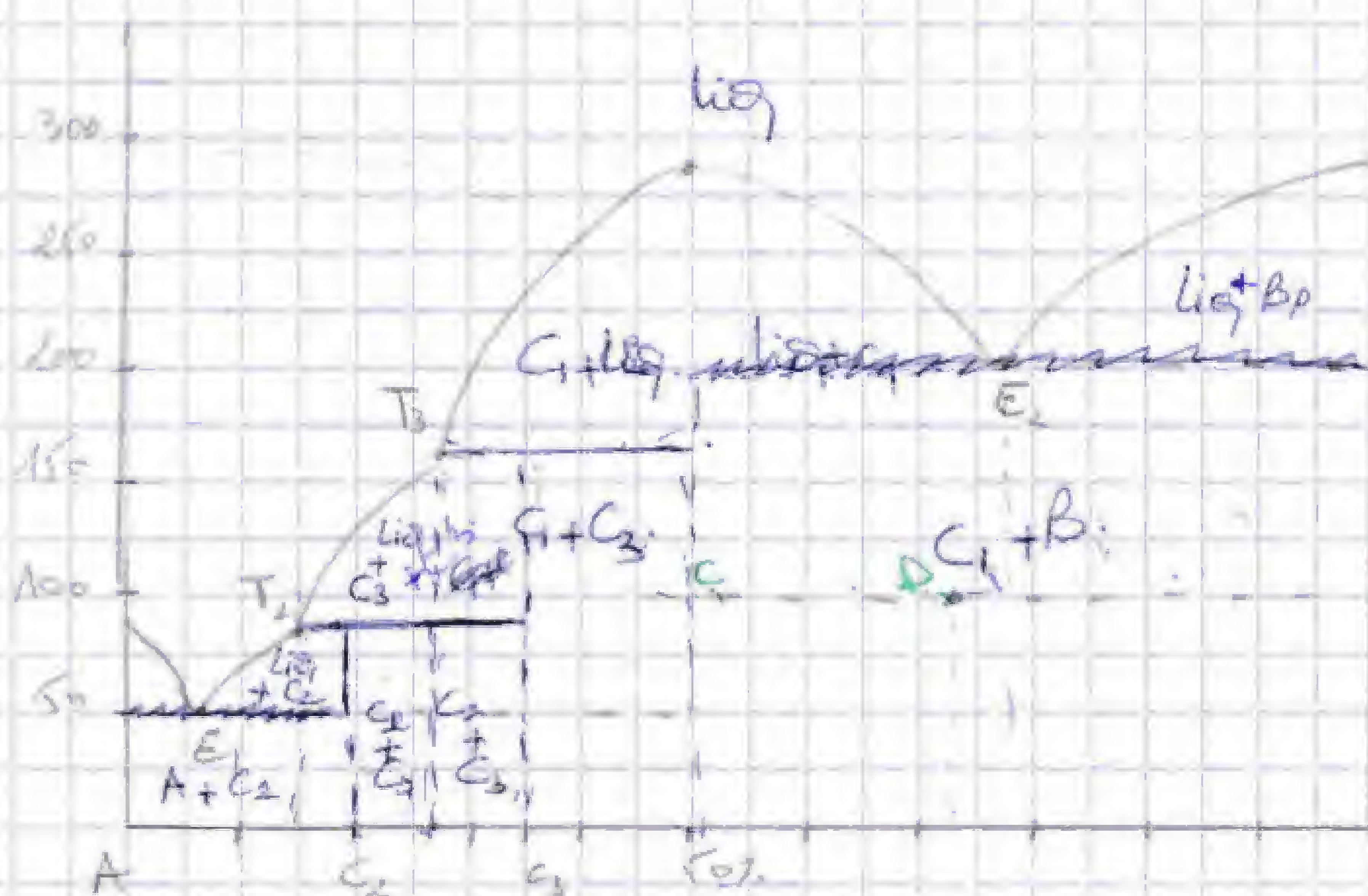
$$= \frac{\text{masse } AD}{\text{masse liquide}} = \frac{DF}{DC} = \frac{\text{masse totale}}{CF} =$$

$$\frac{\text{masse } AD}{DF} = \frac{\text{masse de liq}}{DC} = \frac{m_T}{CF}$$

$$\text{masse } AD = \frac{DF}{CF} \times m_T$$

$$= \frac{8}{28} \times 150 = 42,85 \text{ g}$$

et donc masse de liq =  $150 - 42,85 = 107,15 \text{ g}$



$C_1$  (50% A et 50% B) = AB

$C_2$  (20% B et 80% A) = A<sub>8</sub>B<sub>2</sub>

$C_3$  (35% B et 65% A) = A<sub>7</sub>B<sub>3</sub>

A<sub>0,6</sub>B<sub>10,35</sub> x 20

$$m(BA) = \frac{DC}{CF} \times 100 = ?$$

$$\text{masse } (C_1) = \frac{DF}{CF} \times 100 = ?$$

$$\frac{m(BA)}{m(C_1)} = \frac{DC}{DF} = \frac{m_T}{CF}$$

$$\frac{\text{masse } (BA)}{DC} = \frac{m(C_1)}{DF} = \frac{m_T}{CF}$$